VERVANGBAARHEID VAN HET HALOGEENATOOM IN 1-CHLOOR- EN 1-BROOM-2-CYAAN-4-NITROBENZOL.

STANFORD UNIVERSITY LIBRARY
FEB 4 1924

H. Ph. BAUDET.

VERVANGBAARHEID VAN HET HALOGEENATOOM IN 1-CHLOOR- EN 1-BROOM-2-CYAAN-4-NITROBENZOL.

DRUKKERIJ LOUIS H. BECHERER — LEIDEN — 1922.

Lane Medical Library

VERVANGBAARHEID VAN HET HALOGEENATOOM IN 1-CHLOOR- EN 1-BROOM-2-CYAAN-4-NITROBENZOL

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Dr. J. P. KUENEN,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP

VRIJDAG 29 SEPTEMBER 1922, DES NAMIDDAGS
TE 3 UUR,

DOOR

HENRI PHILIPPE BAUDET,

GEBOREN TE 's GRAVENHAGE.

Aan de nagedachtenis van
mijn Vader en mijn Broeder.

Bij het eindigen van mijn Academische studiën is het mij een groot genoegen gelegenheid te vinden om mijn hartelijken dank te betuigen aan de Hoogleeraren en Docenten in de faculteit der Wis- en Natuurkunde, die tot mijn wetenschappelijke opleiding hebben bijgedragen.

In het bijzonder geldt deze dank U, Hooggeleerde Schreinemakers en Blanksma, die de grondslagen van mijn chemische kennis hebben gelegd.

Hooggeleerde Blanksma, Hooggeachte Promotor, U bovenal ben ik ten zeerste dankbaar voor de groote hulpvaardigheid en de voortdurende belangstelling en welwillendheid, die ik steeds van U mocht ondervinden. De tijd, welke ik als Uw assistent heb mogen werkzaam zijn, behoort tot de aangenaamste van mijn studietijd.

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/vervangbaarheidv0000henr

INHOUD.

Blz.

INLEIDING 11

Hoofdstuk I. *Inwerking van verschillende verbindingen op 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol en 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol* 16

A. 1. Bereiding van 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol . . . 16

2. Bereiding van 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol . . . 18

B. *1.* 1-Methoxy-2-cyaan-4-nitrobenzol 20

2. 1-Aethoxy-2-cyaan-4-nitrobenzol. 21

3. 2-Cyaan-4-nitrodiphenylaether 22

4. 1-Amino-2-cyaan-4-nitrobenzol 23

5a. 1-Methylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol. 24

b. Inwerking van reëel salpeterzuur op 1-methyl-amino-2-cyaan-4-nitrobenzol 25

6a. 1-Aethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol 28

b. Inwerking van reëel salpeterzuur op 1-aethyl-amino-2-cyaan-4-nitrobenzol 29

7a. 1-Dimethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol 30

b. Inwerking van reëel salpeterzuur op 1-dimethyl-amino-2-cyaan-4-nitrobenzol 31

8. 2-Cyaan-4-nitrodiphenylamine 32

9a. Inwerking van o-toluidine op 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol 33

b. 2-Cyaan-4-nitro-3′-methyldiphenylamine 34

c. 2-Cyaan-4-nitro-4′-methyldiphenylamine. 35

10. Inwerking van methylaniline op 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol 35

11. 2-Cyaan-4-nitro-4-aminodiphenylamine 36

12. 2-Cyaan-4-nitro-phenylhydrazine 37

Condensatie van 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine met aldehyden en ketonen 38

a. Benzal-2-cyaan-4-nitrophenylhydrazon 38

b. Inwerking van 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine op aceton 40

Inwerking van azijnzuur en azijnzuuranhydride op 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine 41

13. 2-Cyaan-4-nitrohydrazobenzol 43

Blz.

Hoofdstuk II. Reactiesnelheden 45
Inleiding 45
I. Proefnemingen bij 25°.
A. 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat. . 50
1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat. . 50
1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat. . 51
1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat. . 51
B. Invloed van de concentratie 56
1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat. . 56
1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat. . 57
C. Invloed van de toevoeging van water aan de alcoholen 58
1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat in 90 %-methylalcoholische oplossing. 58
1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat in 90 %-aethylalcoholische oplossing 59
1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat in 90 %-methylalcoholische oplossing 60
1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat in 90 %-aethylalcoholische oplossing 60
D. 1-chloor-2-4-dinitrobenzol met natriummethylaat in methylalcoholische oplossingen van verschillende sterkten 62

II. Proefnemingen bij 35°.
1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat . 66
1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat. . 66
1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat . 67
1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat. . 67

Hoofdstuk III. Overzicht der resultaten 69
Stellingen 73

INLEIDING.

De eerste onderzoeker welke systematisch de vervangbaarheid van het halogeenatoom onder de invloed van andere groepen in de benzolkern naging, was Körner; het resultaat van diens uitgebreide onderzoekingen vinden we in de bekende verhandeling [1]) over de isomerie van aromatische verbindingen waarin hij de bekende regel opstelde: l'azione rilassante del gruppo NO_2, che facilita l'uscita ossia la sostituibilità del cloro ecc. si limita a quelli atomi alogeni ecc., che verso questo gruppo NO_2 trovansi nelle posizioni 1,2 (pari a 1,6) e 1,4; e non si estende punto a quelli che si trovano verso lo stesso gruppo nella posizione 1,3 (o 1,5).

Aan Körner was dus slechts de z.g. losmakende werking van de nitrogroep bekend, en eerst in 1889 constateerde Schöpff [2]) dat ook andere groepen met negatief karakter het halogeenatoom in de kern bewegelijk kunnen maken, hij toonde n.l. aan dat zoowel in 1-broom-2-nitrobenzol-4-carbonzuur als in 1-broom-4-nitrobenzol-2-carbonzuur het broomatoom gemakkelijk door de groep NHC_6H_5 vervangen kan worden.

Nadien hebben zeer veel onderzoekers zich bezig gehouden met qualitatieve onderzoekingen in deze richting terwijl aan de Amsterdamsche Universiteit door Holleman en diens leerlingen belangrijke quantitatieve resultaten werden verkregen. [3])

---

[1]) Gazz. chim. ital. **4**, 305 (1874).

[2]) Ber. d. chem. Ges. **22**, 3281 (1889).

[3]) Zie voor een beknopt overzicht Mattaar, Diss. Leiden, 1921, 1.

Waar de bewegelijkheid van het chlooratoom in 1-chloor-2-4-dinitrobenzol reeds in 1870 vermeld werd door Engelhardt en Latschninow[1]), werd een uitgebreid quantitatief onderzoek verricht door Lulofs[2]) in 1901; ten einde nu de invloed na te gaan van de vervanging van de para-standige nitrogroep in dit lichaam door de cyaangroep ging Mattaar[3]) de bewegelijkheid na van het halogeenatoom in 1-chloor- en 1-broom-2-nitro-4-cyaanbenzol. In overleg met Prof. Blanksma heb ik onderzocht zoowel qualitatief als quantitatief de bewegelijkheid van het halogeenatoom in 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol en 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol, ten einde vast te stellen de invloed welke een ortho-standige cyaangroep uitoefent op de bewegelijkheid van het halogeenatoom en de invloed welke een verwisseling van de cyaan- en de nitrogroep in de door mij onderzochte lichamen heeft, door vergelijking met de resultaten door Mattaar verkregen.

Door enkele onderzoekers werd reeds de invloed van bedoelde plaatsverwisseling op de bewegelijkheid van het halogeenatoom in de door mij onderzochte verbindingen nagegaan.

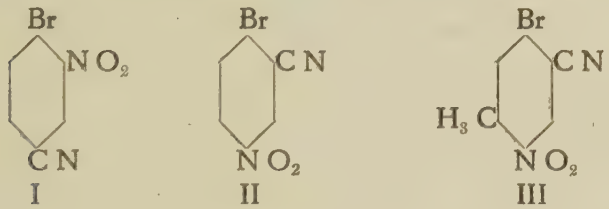
In de eerste plaats heeft Schöpff[4]) nadat hij geconstateerd had, dat hij in het p-nitrochloorbenzol wèl, in het o-nitrochloorbenzol het halogeenatoom niet met alinine in reactie kon brengen, het broomnitrocyaanbenzol (1 . 2 . 4) en het broomcyaannitrobenzol (1 . 2 . 4) met aniline verhit. Hij verkreeg uit beide lichamen overeenkomstige substitutieproducten, terwijl geen verschil in reactiesnelheid kon worden vastgesteld.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. **3**, 98 (1870).
[2]) Diss. Amsterdam 1901. Rec. trav. chim. **20**, 292 (1901).
[3]) Diss. Leiden 1921. Rec. trav. chim. **41**, 24, 103 (1922).
[4]) Ber. d. chem. Ges. **22**, 3281 (1889).

In de tweede plaats werd een onderzoek gepubliceerd door Borsche, Stackmann en Makaroff-Semljansky.[1])

Zij vergeleken echter het door hen onderzochte 1-broom-2-nitro-4-cyaanbenzol (I) niet met 1-broom-



2-cyaan-4-nitrobenzol (II) doch met 1-broom-2-cyaan-4-nitro-5-methylbenzol (III) wijl dit laatste gemakkelijker te bereiden was. Het behoeft geen betoog dat hun onderzoek hierdoor veel van zijn waarde verloor. Nadat zij aangetoond hadden, dat het broomatoom in de verbinding III moeilijker met aniline reageert dan in de verbinding I concludeeren zij: Die geringere Reaktionsfähigkeit in diesem Nitril gegenüber der o-nitrierten Verbindung gibt sich schon dadurch zu erkennen, dass es sich in alkoholischer Lösung auch bei 12-stündigem kochen mit Anilin und Natriumacetat nicht merklich durch-NHC_6H_5 ersetzten lässt. Als dan ook nog blijkt dat het broomatoom in de verbinding I gemakkelijker met natriummalonester reageert dan dat in de verbinding III, staat het voor hen vast dat het halogeenatoom in het o-nitrohalogeenbenzol gemakkelijker reageert dan dat in het p-nitrohalogeenbenzol. Dit is dan volkomen in overeenstemming met de verwachtingen, die men o.a. uitgesproken vindt door Fox[2]).... le groupe nitro a une

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. **49**, 2222 (1916).

[2]) Diss. Genève 1913. Ber. d. chem. Ges. **47**, 2774 (1914).

influence moins forte en ortho qu'en para...; le chlore est encore mobile dans le 2-4-dinitrochlorobenzène quand le groupe nitro est remplacé par d'autres groupes négatifs... en dan verder: il faut s'attendre à ce que la mobilité du chlore soit fortement diminuée quand le groupe nitro en para — c'est à dire celui qui excerce la plus forte influence — est remplacé... Wat echter dit laatste betreft: door het onderzoek van de Mooy[1]) bleek dat er in het nitrochloorbenzol geen plaats is, waarop de nitrogroep de sterkste invloed uitoefent op het chlooratoom.

Door een meer uitgebreid vergelijkend onderzoek van 1-halogeen-2-nitro-4-cyaanbenzol en 1-halogeen-2-cyaan-4-nitrobenzol (en niet 1-halogeen-2-cyaan-4-nitro-5-methylbenzol) moest dus uitgemaakt worden in hoeverre de beweringen en voorspellingen van bovengenoemde onderzoekers, omtrent den invloed van de plaatsverwisseling van de nitro- met den cyaangroep op de vervangbaarheid van het halogeenatoom, gerechtvaardigd zijn.

Qualitatief werd door mij nagegaan de inwerking op 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol en (of) 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol van de volgende verbindingen:

1. Natriummethylaat.
2. Natriumaethylaat.
3. Natriumphenolaat.
4. Ammoniak.
5. Methylamine.
6. Aethylamine.
7. Dimethylamine.
8. Aniline.
9. o-, m- en p-Toluidine.
10. Methylaniline.

---

[1]) Diss. Amsterdam 1914. Rec. trav. chim. **35**, 5 (1915).

11. p-Phenyleendiamine.
12. Hydrazine.
13. Phenylhydrazine.

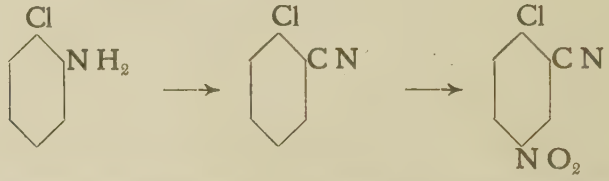
Van de twee eerstgenoemde reacties, dus met Na-methylaat en aethylaat, werd de snelheid der omzetting onder verschillende omstandigheden gemeten.

HOOFDSTUK I.

Inwerking van verschillende verbindingen op 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol en 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol.

A. 1. Bereiding van 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol.

De bereiding van 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol geschiedde volgens het onderstaand schema:



Uitgegaan werd van 20 gram o-chlooraniline (Kahlbaum) en dit als volgt omgezet in het o-chloorcyaanbenzol.

In een kolf van 2 Liter werd onder verhitting op het waterbad 40 gram kopersulfaat opgelost in 175 c.c. water; nadat alles in oplossing was gegaan werd langzamerhand een oplossing van 46 gram cyaankalium in 100 c.c. water toegevoegd. Terwijl de kopercyanuuroplossing op het waterbad op 60°—70° gehouden werd, werd een diazo-oplossing van het o-chlooraniline als volgt bereid: 20 gram o-chlooraniline werden met een mengsel van 40 gram geconcentreerd zoutzuur en 125 gram water tot oplossing verhit, waarna de vloeistof door ijswater werd afgekoeld onder snel roeren ten einde fijne kristallen te verkrijgen. Toen een temperatuur van 0° bereikt was, werd uit een druppeltrechter in de vloeistof onder roeren zooveel van een oplossing van 16 gram natriumnitriet

in 80 gram water toegevoegd, dat een blijvende reactie op salpeterigzuur met joodkalium-stijfselpapier ontstond. Tijdens het diazoteeren werd gezorgd dat de temperatuur niet boven 5° steeg. Deze diazo-oplossing werd in den loop van 10 minuten bij de kopercyanuuroplossing gevoegd, waarbij schuimen optrad. De aldus verkregen oplossing werd nog ongeveer 15 minuten op het waterbad verhit, waarna het gevormde 1-chloor-2-cyaanbenzol met waterdamp werd overgestoomd. Het werd verkregen als geelwitte tot oranje gekleurde harde stukken, deze werden afgefiltreerd en gedroogd en omgekristalliseerd uit 96% alcohol. Hierbij werden kleurlooze naaldjes verkregen, met een smeltpunt van 42°.

De opbrengst bedroeg ongeveer 15 gram o-chloorbenzonitril uit 20 gram o-chlooraniline.

Henry[1]) verkreeg deze stof door inwerking van phosphorpentachloride of phosphorpentasulfide op o-chloorbenzamide alsook door inwerking van phosphorpentachloride op salicylzuuramide of salicylzuurnitril; hij geeft op als smeltpunt 42°—43°.

De nitratie van het 1-chloor-2-cyaanbenzol geschiedde als volgt: 15 gram o-chloorcyaanbenzol werden bij kleine hoeveelheden gebracht in 100 c.c. reëel salpeterzuur, dat door ijs op 0° was gebracht. Hierbij ontstond een violette oplossing. Deze oplossing bleef ongeveer twintig uur bij kamertemperatuur staan, was dan geelbruin geworden en werd daarna uitgegoten in 600 c.c. ijswater, waarbij een kristallijn wit neerslag ontstond. Dit neerslag werd afgezogen, met water uitgewasschen en uit 96% alcohol omgekristalliseerd; het vormde kleurlooze naalden met een smelpunt van 108°—109°.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. **2**, 492 (1869).

Henry[1]) verkreeg het 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol door het o-chloorbenzonitril te behandelen met een koud salpeterzuur-zwavelzuurmengsel. Hij vond een smeltpunt van 105°—106°.

Borsche[2]) liet het o-chloorbenzonitril gedurende drie tot vier dagen in salpeterzuur s. g. 1,52 staan en goot de vloeistof dan op ijswater uit. Hij geeft als smeltpunt op 108°—109°.

2. Bereiding van 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol.

De bereiding van het 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol geschiedde geheel analoog aan die van het bovengenoemd chloor-derivaat. Uitgegaan werd dus van het o-broomaniline en dit werd volgens de Sandmeyersche reactie omgezet in het o-broom-benzonitril. Daartoe werd 27 gram o-broomaniline (Kahlbaum) in een mengsel van 40 gram geconcentreerd zoutzuur en 125 gram water tot oplossing verhit. Daarna werd de vloeistof in ijswater afgekoeld, terwijl door snel mechanisch roeren gezorgd werd, dat de zich vormende kristallen klein bleven.

Toen een temperatuur van 0° bereikt was werd uit een druppeltrechter in de vloeistof onder roeren zooveel van een oplossing van 16 gram natriumnitriet in 80 c.c. water toegevoegd, totdat een blijvende reactie op salpeterigzuur met joodkalium-stijfselpapier ontstond. Tijdens het diazoteeren werd gezorgd dat de temperatuur van het reactiemengsel niet boven 5° steeg. Deze diazo-oplossing werd in den loop van ongeveer 10 minuten gevoegd bij een uit 40 gram kopersulfaat in 175 c.c. water en 46 gram cyaankalium in 100 c.c. water versch bereide kopercyanuur-oplossing van 60°—70°.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. **2**, 493 (1869).
[2]) Ber. d. chem. Ges. **54**, 664 (1921).

De verkregen oplossing werd nog ongeveer gedurende 15 minuten op een waterbad verhit, waarna het gevormde o-broombenzonitril met waterdamp werd overgestoomd. Het aldus verkregen product bestond uit harde stukken, welke geelwit tot oranje gekleurd waren. Na omkristallisatie uit alcohol was het kleurloos. Het o-broombenzonitril is veel veel moeilijker met stoom vluchtig dan het overeenkomstige chloorderivaat. De opbrengst was hier sterk wisselend. Het verkregen o-broom-benzonitril smolt bij 56°, welk smeltpunt bij omkristallisatie uit alcohol zoowel uit petroleumaether constant bleef. Schöpff[1]) bereidde deze verbinding door destillatie van o-broombenzoëzuur met rhodaanlood en vond als smeltpunt 51°.

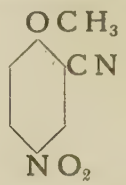
De nitratie van het o-broombenzonitril geschiedde zooals bij het overeenkomstige chloorderivaart is aangegeven. Daartoe werden dus 20 gram o-broombenzonitril bij kleine hoeveelheden gebracht in 100 c.c. reëel salpeterzuur; de oplossing kleurde zich zwak geel. Werd deze oplossing, na twintig uur te hebben gestaan bij kamertemperatuur, in ongeveer 600 c.c. water uitgegoten dan ontstond een wit kristallijn neerslag van 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol. Na omkristallisatie uit 96 % alcohol was het verkregen 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol kleurloos en bezat een smeltpunt van 121°. Schöpff[2]) nitreerde zijn o-broombenzonitril met een salpeterzuur-zwavelzuurmengsel en verkreeg eveneens kleurlooze naalden, waarvan evenwel het smeltpunt 117° was.

Zoowel het 1-chloor- als het 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol oefenen een buitengewoon sterk prikkelende werking op de huid uit.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. **23**, 3436 (1890).
[2]) Ber. d. chem. Ges. **23**, 3439 (1890).

B. 1. 1-Methoxy-2-cyaan-4-nitrobenzol.



In 5 c.c. methylalcohol werd 0,1 gram natrium opgelost, aan deze oplossing werd toegevoegd een oplossing van 0,9 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol in 10 c.c. methylalcohol. De oplossing kleurde zich geel en werd op het waterbad gedurende ½ uur aan een terugvloeikoeler gekookt. De alcohol werd dan voor het grootste gedeelte afgedampt en daarna werden 25 c.c. water toegevoegd. Er ontstond toen een geel neerslag, dat werd afgefiltreerd en met water uitgewasschen. Het waschwater vertoonde met zilvernitraat-oplossing een sterke reactie op chloor-ionen. De op het filter achtergebleven kristallen werden omgekristalliseerd uit methylalcohol en smolten bij 130°, bij een omkristallisatie uit petroleumaether bleef dit smeltpunt constant. De verkregen stof, het 1-methoxy-2-cyaan-4-nitrobenzol is dan kleurloos.

Deze stof werd reeds verkregen door Blanksma[1]) uit het 1-methoxy-2-amino-4-nitrobenzol, dat bereid was door partiëele reductie van 2-4-dinitroanisol met natriumdisulfide of zwavelammonium, door er volgens de *Sandmeyersche* reactie de NH_2-groep door CN in te vervangen. Hij vond als smeltpunt 126°.

Het lichaam is weinig oplosbaar in kouden alcohol, oplosbaar in kokenden alcohol; weinig oplosbaar in kouden methylalcohol, beter in kokenden methylalcohol; weinig oplosbaar in koude petroleumaether, vrij goed in warme petroleumaether, waaruit de stof zich goed laat

---

[1]) Chem. Weekbl. **5**, 793 (1908).

omkristalliseeren. In aether lost de verbinding in de kou slecht op, in de warmte vrij goed, in aceton, chloroform en benzol lost de stof goed op.

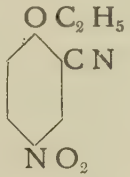
Analyse:

N. bepaling: 0,1468 gr. stof gaven 18,8 c.c. N bij 10° en 766,8 mM.
Gevonden: 15,40 % N.
Berekend voor $C_8 H_6 O_3 N_2$: 15,74 % N.

Door in plaats van het 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol het overeenkomstige broomderivaat op de bovenbeschreven wijze met natriummethylaat te behandelen, werd eveneens het 1-methoxy-2-cyaan-4-nitrobenzol verkregen, dat indentiek was met het bovengenoemde,

Het bleek niet mogelijk op grond van waarnemingen bij de bereiding van bovengenoemde verbinding, de vervangbaarheid van het halogeenatoom door de groep OCH_3 door middel van natriummethylaat in het 1-chloor-2-nitro-4-cyaanbenzol en het 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol te vergelijken. Eerst door het meten van de reactiesnelheden, waarover in hoofdstuk II, konden gegevens voor een vergelijking verkregen worden.

2. *1-Aethoxy-2-cyaan-4-nitrobenzol.*



Bij een oplossing van 0,1 gram natrium in 5 c.c. absoluten aethylalcohol werd gevoegd 0,9 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol opgelost in 10 c.c. absoluten alcohol. Dit mengsel werd op dezelfde manier behandeld als boven bij de overeenkomstige methoxy-verbinding is beschreven.

Het ontstane 1-aethoxy-2-cyaan-4-nitrobenzol werd

eerst uit 96 % alcohol, daarna uit petroleumaether omgekristalliseerd. Het vormde kleurlooze naalden met een smeltpunt van 101°. Blanksma[1]) verkreeg dezelfde stof op analoge wijze als boven bij de overeenkomstige methoxy-verbinding beschreven is en vond eveneens een smeltpunt van 101°. De oplosbaarheid in verschillende oplosmiddelen kwam overeen met die van het 1-methoxy-2-cyaan-4-nitrobenzol.

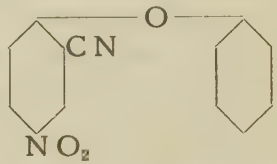
Analyse:

N-bepaling: 0,1604 gr. stof gaven 19,8 c.c. N bij 10° en 766,8 mM.

Gevonden; 14,84 % N.

Berekend voor $C_9 H_8 O_3 N_2$: 14,63 % N.

3. 2-Cyaan-4-nitrodiphenylaether.



In een oplossing van 0,1 gram natrium in absoluten alcohol waaraan 0,5 gram phenol was toegevoegd, werden 0,9 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol gebracht.

Dit mengsel werd gedurende ½ uur op het waterbad aan een terugvloeikoeler gekookt. Spoedig trad afscheiding van keukenzout op. Kleurlooze kristallen van 2-cyaan-4-nitrodiphenylaether kristalliseerden bij bekoeling uit. De kristalmassa werd afgezogen, met water uitgewasschen en uit 96 % alcohol omgekristalliseerd; de stof smolt toen bij 129°.

Analyse:

N-bepaling: 0,1542 gr. stof gaven 16,2 c.c. N bij 19° en 756 mM.

Gevonden: 11,95 % N.

Berekend voor $C_{13} H_8 O_3 N_2$: 11,66 % N.

De verkregen stof was dus de 2-cyaan-4-nitrodiphenylaether.

---

[1]) Chem. Weekbl. **5**, 793 (1908).

4. 1-Amino-2-cyaan-4-nitrobenzol.

In een buis werden ingesmolten, 1,8 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met 8 c.c. absoluten alcohol, waarin 400 milligram ammoniakgas opgelost waren.

De omzetting was na 3 uur verhitten op 100° nog niet volledig. Nadat de buis daarom in een *Carius*-oven nogmaals gedurende $3^1/_2$ uur op 150° verhit was bevond zich na bekoeling een oranje kristalbrij in de buis. De gevormde kristallen werden afgezogen en met water uitgewasschen totdat het waschwater geen reactie op chloorionen meer gaf. Het aldus verkregen 1-amino-2-cyaan-4-nitrobenzol werd uit warm water omgekristalliseerd en vormde gele naalden, welke een smeltpunt hadden van 209°.

Het 1-amino-2-cyaan-4-nitrobenzol is in de koude slecht oplosbaar in alcohol, goed in de warmte. Het is goed oplosbaar in aceton, chloroform en benzol.

In kokend water is de stof weinig oplosbaar, daaruit ontstonden bij bekoeling kristallen met iets lichter gele kleur dan uit alcohol, terwijl het smeltpunt onveranderd was gebleven.

Analyse:

N-bepaling: 0,1486 gr. stof gaven 32,7 c.c. N bij 14° en 769,8 mM.

Gevonden: 26,09 % N.

Berekend voor $C_7 H_5 O_2 N_3$: 25,77 % N.

5a. 1-Methylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol.

Een oplossing van 1,8 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol in 10 c.c. 96 % aethylalcohol werden met 3 gram 33 % waterige methylamineoplossing in een buis ingesmolten. Na een 3-urige verhitting in een waterbad op 100° was de buis na bekoeling gevuld met een gele kristalbrij. De kristallen werden afgezogen en uitgewasschen met water. Terwijl het waschwater geen reactie op chloorionen vertoonde, bleek de achtergebleven stof nog halogeen te bevatten (koperoxydparel-reactie.) Het product werd met de moederloog, welke duidelijk de reuk van methylamine bezat ten tweede male in een buis ingesmolten en nogmaals 3 uur op 100° verhit. Nadat de inhoud na bekoeling op eenzelfde manier als boven was behandeld werd een halogeenvrij product verkregen.

De aldus verkregen gele kristallen van het 1-methylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol werden uit alcohol omgekristalliseerd en hadden een smelpunt van 187°.

De stof is in de kou in alcohol slecht oplosbaar, in de warmte vrij goed. In aceton, chloroform en benzol lost de stof goed op.

Analyse:

N-bepaling: 0,1572 gr. stof gaven 33,2 c.c. N bij 18° en 52,3 mM.

Gevonden: 23,00 % N.

Berekend voor $C_8H_7O_2N_3$ 23,73 % N.

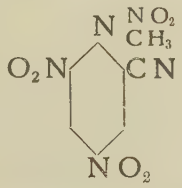
Waar Mattaar[1]) door verhitting gedurende ½ uur op 100° uit het 1-broom-2-nitro-4-cyaanbenzol op geheel

[1]) Diss. Leiden 1921, 24. Rec. trav. chim. **41**, 27 (1922).

analoge wijze het 1-methylamino-2-nitro-4-cyaanbenzol verkreeg, is het duidelijk dat de bewegelijkheid van het halogeenatoom bij de reactie met methylamine het grootste is, indien de nitrogroep in de ortho-stand ten opzichte van dit atoom staat.

5b. Inwerking van reëel salpeterzuur op 1-methylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol.

1-Methylnitramino-2-cyaan-4-6-dinitrobenzol.



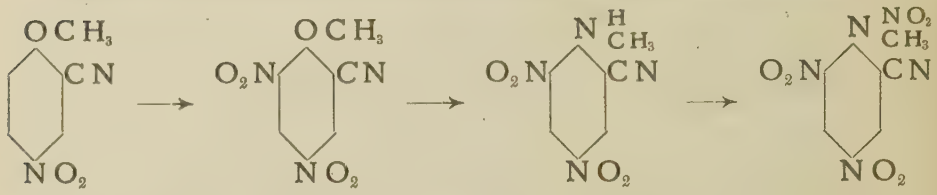
Bij kleine hoeveelheden werd 0,5 gram 1-methylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol in 6 c.c. reëel salpeterzuur gebracht. Het loste daarin op met een blauwe kleur, die spoedig door groen in bruingeel overging. Na een half uur staan werd de oplossing in ijswater uitgegoten, waardoor een wit neerslag ontstond. Dit werd afgefiltreerd, met water uitgewasschen en uit alcohol omgekristalliseerd. Het vormde kleurlooze kristallen, welke bij 100° smolten. De stof gaf de kenmerkende nitramine-reacties: [1]) zoowel die van Franchimont als die van Liebermann. Opgelost in azijnzuur gaven eenige milligrammen van de stof bij verwarming met weinig azijnzure α-naphtylamine-oplossing en zinkstof een roodviolette kleur. Met phenol en geconcentreerd zwavelzuur ontstond een donkergroene kleur.

Het lag nu voor de hand aan te nemen dat zich ge-

---

[1]) H. J. Backer, Die Nitramine, pg. 65. Sammlung Ahrens (1912); Weyl Methoden der Organischen Chemie II 1172 (1911).

vormd had het 2-cyaan-4-6-dinitrophenylmethylnitramine, dit lichaam nu was reeds bekend: Blanksma[1]) bereidde het door inwerking van reëel salpeterzuur op 2-cyaan-4-6-dinitromethylaniline en verkreeg daarbij een stof met een smeltpunt van 112°. Daarom werd het 2-cyaan-4-6-dinitromethylaniline volgens onderstaand schema bereid en vervolgens met reëel salpeterzuur behandeld.



Hiertoe werden 2,5 gram 1-methoxy-2-cyaan-4-nitrobenzol volgens het voorschrift van Blanksma[2]) genitreerd met een mengsel van 10 c.c. reëel salpeterzuur en 10 c.c. geconcentreerd zwavelzuur. Na ½ uur werd de oplossing uitgegoten op ijs en het gevormde neerslag afgezogen. Na uitwasschen met water werd dit gedroogd. Het verkregen 1-methoxy-2-cyaan-4-6-dinitrobenzol smolt in overeenstemming met de opgave van Blanksma bij 71°. Het was na omkristallisatie uit water een kleurlooze stof, welke in water en petroleumaether in de kou vrijwel onoplosbaar is, in de warmte daarin goed oplost, in alcohol lost zij in de kou slecht op, in de warmte tamelijk; in chloroform en benzol is zij reeds in de kou vrij goed oplosbaar, terwijl de oplosbaarheid in aceton zeer groot is.

In 15 c.c. 96% alcohol worden 2 gram van het 1-methoxy-2-cyaan-4-6-dinitrobenzol opgelost en daaraan 1 c.c. van een 33% waterige methylamine-oplossing toegevoegd. Direct plofte een gele stof uit, welke afgezogen

---

[1]) Rec. trav. chim. **21**, 275 1902).
[2]) Chem. Weekbl. **5**, 794 (1908).

en met water gewasschen werd en uit alcohol omgekristalliseerd. Het verkregen 1-methylamino-2-cyaan-4-6-dinitrobenzol smolt in overeenstemming met de opgave van Blanksma bij 161°. De oplosbaarheid in water, petroleumaether en chloroform was in de kou zeer gering, terwijl de stof in de warmte in petroleumaether slecht, in water tamelijk, in chloroform vrij goed oploste. In alcohol loste de stof in de kou moeilijk op, in de warmte tamelijk, in benzol in de kou weinig, in de warmte zeer goed, terwijl de stof in aceton goed oplosbaar is.

Van het verkregen 1-methylamino-2-cyaan-4-6-dinitrobenzol werd 1 gram bij gedeelten gebracht in 5 c.c. reëel salpeterzuur van 0°. Er ontstond een kleurlooze oplossing. Na een half uur staan werd de oplossing op ijs uitgegoten; de gevormde kristallen werden afgezogen en omgekristalliseerd uit chloroform. De verkregen stof gaf de op pag. 15 beschreven nitramine-reacties van Liebermann en van Franchimont, bezat een smeltpunt van 100° en gaf zoowel met het product dat door nitreering uit 1-methylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol als met dat uit 1-dimethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol een mengsmeltpunt van 100° en dus geen smeltpuntsverandering. De stof is vrijwel onoplosbaar in petroleumaether, slechts oplosbaar in aether, tamelijk in kouden aethylalcohol, beter in warmen, evenzoo in benzol, zij is sterk oplosbaar in aceton; chloroform is een zeer geschikt oplosmiddel om de stof uit om te kristalliseeren.

6a. 1-Aethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol.

In een toegesmolten buis werd een oplossing van 1,8 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol in 10 c.c. 96 % alcohol met 3 gram van een 33 % waterige aethylamineoplossing gedurende 6 uur op 100° verhit. Na afkoeling bleek dat geen volkomen omzetting had plaats gehad, waarom de buis nogmaals gedurende 2½ uur op 130° werd verhit. De buis was na afkoeling gevuld met gele plaatjes, welke geheel halogeenvrij bleken te zijn. Door omkristallisatie uit 96 % alcohol werd het 1-aethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol in gele plaatjes verkregen, welke een smeltpunt bezaten van 144°.

De stof was in geringe mate oplosbaar in kokend water, slechts in koude petroleumaether, matig in warme, tamelijk in koude benzol, goed in warme, in chloroform vrij goed in de koude, goed in de warmte, zeer goed in aceton.

N-bepaling: 0,1550 gr. stof gaven 28,8 c.c. N bij 16° en 771 m.M.
Gevonden: 21,88 % N.
Berekend voor $C_9 H_9 O_2 N_3$: 21,99 % N.

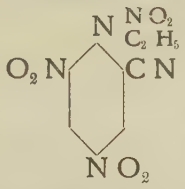
Terwijl Mattaar [1]) bij het 1-halogeen-2-nitro-4-cyaanbenzol geen verschil in reactiesnelheid kon bemerken indien methylamine dan wel aethylamine met het halogeenatoom in reactie treden, bleek hier ten duidelijkste dat het aethylamine veel langzamer reageerde.

---

[1]) Diss. Leiden 1921, 24, 30. Rec. trav. chim. **41**, 27, 30 (1922).

6b. Inwerking van reëel salpeterzuur op 1-aethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol.

1-Aethylnitramino-2-cyaan-4-6-dinitrobenzol.



In 5 c.c. reëel salpeterzuur van 0° werd bij kleine hoeveelheden 0,5 gram 1-aethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol gebracht. Er ontstond een blauwe oplossing. Na een half uur staan werd de blauwe oplossing op ijs uitgegoten. Er ontstond een vlokkig neerslag, dat tot een taaie massa samenbalde; deze werd afgezogen en met water nagewasschen. Na enkele uren staan begon de massa kristallijn te worden. Het verkregen product, het 1-aethylnitramino-2-cyaan-4-6-dinitrobenzol, werd uit chloroform omgekristalliseerd en smolt bij 89°. Blanksma[1]) bereidde deze stof door nitratie van het 1-aethylamino-2-cyaan-4-6-dinitrobenzol op analoge wijze als het 1-methylnitramino-2-cyaan-4-6-dinitrobenzol terwijl het verkregen product eveneens een smeltpunt bezat van 89°.

Door inwerking van reëel salpeterzuur treedt er in het 1-aethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol evenals bij het 1-aethylamino-2-nitro-4-cyaanbenzol een nitrogroep op de ortho-plaats ten opzichte van de gevormde aethylnitramino-groep in de benzolkern.

---

[1]) Rec. trav. chim. **21**, 275 1902).

7a. 1-Dimethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol.

In een toegesmolten buis werd een oplossing van 1,8 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol in 10 c.c. 96 % alcohol gedurende zes uur op 100° verhit met 3,5 gram van een 33 % waterige methylamine oplossing.

Nadat gebleken was dat geen volledige omzetting had plaats gehad, werd de buisinhoud nogmaals 2½ uur op 130° verhit. Na bekoeling werden de gevormde kristallen afgezogen en omgekristalliseerd uit 96 % alcohol.

Het gevormde 1-dimethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol kristalliseerde uit in gele naalden, welke een smeltpunt bezaten van 110°.

Analyse:

N-bepaling: 0,1645 gr. stof gaven 31,8 c.c. N bij 16° en 754 mM.

Gevonden: 22,25 % N.

Berekend voor $C_9 H_9 N_3 O_2$ 22,00 % N.

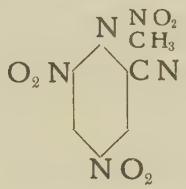
Bleek het Mattaar[1]) dat het secundaire amine met 1-halogeen-2-nitro-4-cyaanbenzol veel moeilijker reageert dan het primaire, zoo bleek hier dat het dimethylamine veel moeilijker reageert met 1-halogeen-2-cyaan-4-nitrobenzol dan het methylamine.

---

[1]) Diss. Leiden 1921, 24, 31. Rec. trav. chim. **41**, 30 (1922).

7b. Inwerking van reëel salpeterzuur op 1-dimethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol.

1-Methylnitramino-2-cyaan-4-6-dinitrobenzol.



In 5 c.c. reëel salpeterzuur werd 0,5 gram 1-dimethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol opgelost. Evenals bij 1-methylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol beschreven is, trad hier een verdwijnende donkerblauwe kleur op. Buitendien werd hier de ontwikkeling van CO_2 en nitreuze dampen waargenomen tengevolge van het wegoxydeeren van een methylgroep. Na een half uur staan werd de oplossing op ijs uitgegoten, er ontstond een witte stof, welke na omkristallisatie uit chloroform een smeltpunt bezat van 100° en met de bovenbeschreven producten, verkregen door nitratie zoowel van 1-methylamino-2-cyaan-4-6-dinitrobenzol als van 1-methylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol identiek was en mengsmeltpunten gaf van 100°.

Analyse:

N-bepaling: 0,1466 gr. stof gaven 32,3 c.c. N bij 16° en 711 mM.

Gevonden: 25.94 % N.

Berekend voor $C_8H_5O_6N_5$ 26,34 % N.

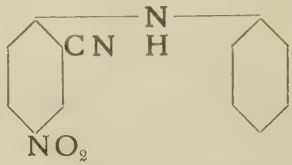
Het gedrag van 1-methylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol en 1-dimethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol tegenover reëel salpeterzuur is dus volkomen in overeenstemming met hetgeen van Romburgh[1]) bij het monomethylaniline en het dimethylaniline vond, daar beiden met reëel salpeterzuur behandeld 2—4—6 trinitrophenylmethylnitramine

---

[1]) Rec. trav. chim. **2**, 32 (1883).

gaven, terwijl Mattaar[1]) vond dat het 1-methylamino-2-nitro-4-cyaanbenzol evenals het 1-dimethylamino-2-nitro-4-cyaanbenzol door inwerking van reëel salpeterzuur beiden het 1-methylnitramino-2-6-dinitrocyaanbenzol opleverden.

8. 2-Cyaan-4-nitrophenylamine.



Het 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol (0,9 gram) werd met 10 c.c. alcohol en 1,25 gram aniline gedurende $2^1/_2$ uur verhit op een waterbad, de stoffen zetten zich daarbij echter niet om. Ook na een verhitting gedurende $2^1/_2$ uur op 130° in een toegesmolten buis had nog geen volledige omzetting plaats gehad. Eerst nadat de oplossing gedurende vijf uren op 150° verhit was werd een geel kristallijn halogeenvrij product verkregen, dat uit 96 % alcohol werd omgekristalliseerd en een smeltpunt bezat van 172°.

Analyse:

N-bepaling: 0,1486 gr. stof gaven 21,1 c.c. N bij 14° en 771 mM.

Gevonden: 16,88 % N.

Berekend voor $C_{13}H_9O_2N_3$: 17,11 % N.

Ook Schöpff[2]) bereidde deze stof reeds en wel door verhitting van 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met aniline, hij vond een smeltpunt van 170°.

Volgens Schöpff verliep deze reactie „mit grosser Leichtigkeit" evenals de inwerking van aniline op 1-broom-2-nitro-4-cyaanbenzol. Waar Mattaar[3]) het reactie-

---

[1]) Diss. Leiden 1921, 26, 32. Rec. trav. chim. **41**, 27,31 (1922).

[2]) Ber. d. chem. Ges. **23**, 3443 (1890).

[3]) Diss. Leiden 1921, 32. Rec. trav. chim. **41**, 31 (1922).

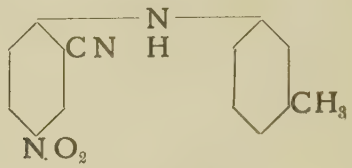
mengsel van 2 gram 1-broom-2-nitro-4-cyaanbenzol opgelost in 20 c.c. alcohol met aniline reeds door een uur koken aan een terugvloeikoeler volledig kon omzetten, is hier ten duidelijkste gebleken, dat ook dit aromatische amine moeilijker reageert met het halogeenatoom in het chloornitrocyaanbenzol 1.2.4 dan met dat in het chloornitrocyaanbenzol 1.4.2.

9a. Inwerking van o-toluidine op 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol.

Een oplossing van 0,9 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol in 15 c.c. alcohol werd in een toegesmolten buis verhit met 1,25 gram o-toluidine. Direct na de menging trad roodkleuring van de vloeistof op. Achtereenvolgens werd de buis verhit: 6 uur op 150° en 5 uur op 170° waarbij geen inwerking kon worden geconstateerd. Na 5 uur verhitten op 180° bevond zich in de buis een blauwzwarte dikvloeibare massa. Deze massa werd uitgetrokken met water en gaf een filtraat dat chloor-ionen bleek te bevatten. Na zachte verwarming met zoutzuur, teneinde de overmaat o-toluidine in het zoutzure zout om te zetten, na grondig uitwasschen met water en na aanwrijven met water werden, na drogen boven zwavelzuur, kristallen verkregen van onveranderd 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol. Een 6-urige verhitting op 220° gaf geen ander resultaat.

Waar Mattaar door een $2^1/_2$-urige verhitting op 150° het 1-broom-2-nitro-4-cyaanbenzol op geheel analoge wijze in het 2-nitro-4-cyaan-2′-methyldiphenylamine kon omzetten, bleek ook hier weer, dat niet slechts de aliphatische doch ook de aromatische aminen trager reageeren indien in het genoemde lichaam de nitro- en de cyaangroep van plaats verwisselen.

9b. 2-Cyaan-4-nitro-3'-methyldiphenylamine.



In 15 c.c. alcohol werd 0,9 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol opgelost en deze oplossing werd na toevoeging van 1,25 m-toluidine in een buis ingesmolten en gedurende twee uur op 130° verhit. Na bekoelen bleek dat zich een gele kristalmassa in de buis had afgezet welke nog halogeenhoudend was. Na een drie-urige verhitting op 150° werd een halogeenvrij product verkregen.

Het aldus bereide 2-cyaan-4-nitro-3'-methyldiphenylamine werd omgekristalliseerd uit 96 % alcohol. Het vormde kleine gele naaldjes, welke bij 142° smolten. De oplosbaarheid in water is vrij gering; in kouden alcohol en petroleumaether lost het vrij slecht op, in warmen tamelijk, in benzol en chloroform is het in de kou vrij goed oplosbaar, in de warmte beter, in aceton is de stof goed oplosbaar.

Analyse:

N-bepaling: 0,1524 gr. stof gaven 21,3 c.c. N bij 14° en 771 mM.

Gevonden: 16,60 % N.

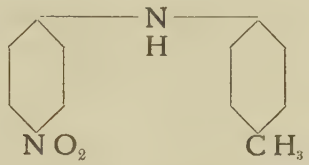
Berekend voor $C_{14}H_{10}O_2N_3$: 16,68 % N.

Evenals met het 1-halogeen-2-nitro-4-cyaanbenzol reageert het m-toluidine met het 1-halogeen-2-cyaan-4-nitrobenzol gemakkelijker dan het o-toluidine, doch met het eerstgenoemde nitril weer gemakkelijker dan met het laatstgenoemde. [1])

---

[1]) Cf. Mattaar Diss. Leiden 1921, 33 e. v. Rec. trav. chim. **41**, 31 (1922).

9c. 2-Cyaan-4-nitro-4'-methyldiphenylamine.



Getracht werd deze verbinding te verkrijgen op geheel analoge wijze als het 2-cyaan-4-nitro-3'-methyldiphenylamine. Het bleek daarbij dat een 3-urige verhitting op 150° niet voldoende was, nadat daarna nogmaals 3 uur op 150° was verhit, werd een halogeenvrij product verkregen.

De gele kristalnaalden van het aldus bereide 2-cyaan-4-nitro-4'-methyldiphenylamine werden uit 96 % alcohol omgekristalliseerd en hadden een smeltpunt van 218°.

De oplosbaarheid in verschillende oplosmiddelen kwam geheel overeen met die van het 2-cyaan-4-nitro-3'-methyldiphenylamine.

Analyse:

N-bepaling: 0,1560 gr. stof gaven 22,4 c.c. N bij 17° en 761,8 mM.
Gevonden: 16,62 % N.
Berekend voor $C_{14} H_{10} O_2 N_3$: 16,68 % N.

Van de drie toluidinen reageert dus de para-verbinding gemakkelijker dan de ortho-verbinding doch minder gemakkelijk dan de meta-verbinding zoowel met 1-halogeen-2-nitro-4-cyaanbenzol als met 1-halogeen-2-cyaan-4-nitrobenzol.

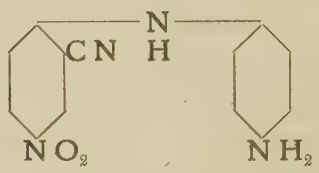
10. Inwerking van methylaniline op 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol.

Een oplossing van 0,9 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol in 15 c.c. alcohol werd in een toegesmolten buis verhit met 1 gram methylaniline. Zelfs na een 6-urige verhitting op 220° kon geen reactieproduct worden ge-

isoleerd, maar werd op geheel analoge wijze als bij de inwerking van o-toluidine beschreven is, uit een donkerrood gekleurde stroop, onveranderd 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol terug verkregen.

Het bleek dus dat ook bij de aromatische aminen, het secundaire amine veel moeilijker reageert dan het primaire, dit is geheel in overeenstemming met hetgeen Mattaar bij de inwerking van deze aminen op het 1-halogeen-2-nitro-4-cyaanbenzol vond.

11. 2-Cyaan-4-nitro-4'-aminodiphenylamine.



Een oplossing van 0,9 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol in 10 c.c. 96 % alcohol werd gedurende twee uur aan een terugvloeikoeler verhit met 1,8 gram p-phenyleendiamine en 2,7 gram natriumacetaat. Er scheidde zich bij bekoelen een donkerroode kristalmassa af, welke halogeenvrij bleek te zijn. Na omkristallisatie uit 96 % alcohol werd een viltachtige massa van donkeroranje naaldjes verkregen. Uit de moederloog zetten zich donkerviolette kristallen af, welke met beenderkool konden worden ontkleurd, waardoor dezelfde oranjeroode kristallen werden verkregen.

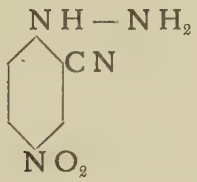
Het verkregen 2-cyaan-4-nitro-4'-aminodiphenylamine smolt bij 204°.

Overgoten met verdund zoutzuur levert deze stof een geel zoutzuurzout, terwijl door toevoeging van alkali de base weer onveranderd neerslaat.

Analyse:
N-bepaling: 0,1614 gr. stof gaven 29,9 c.c. N bij 15° en 756 mM.
Gevonden: : 21,5 % N.
Berekend voor $C_{13}H_{10}O_2N_4$: 22,0 % N.

De vormingssnelheid van het verkregen product en die van het overeenkomstige, waarbij de nitro- en de cyaangroep van plaats verwisseld zijn, konden niet worden vergeleken. Genoemd overeenkomstig product werd door Mattaar verkregen als een donkerviolette kristalmassa, geheel overeenkomend dus met de kristallen welke in dit geval uit de moederloog werden verkregen, zoodat wellicht door middel van beenderkool ook hun kleur zou zijn veranderd in donkerrood.

12. 2-Cyaan-4-nitro-phenylhydrazine.



Aan een oplossing van 3 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol in 30 c.c. 96 % alcohol werd 3 gram 65 % waterige hydrazinehydraatoplossing toegevoegd. De oplossing kleurde zich dadelijk rood, na een uur koken aan een terugvloeikoeler bevonden zich oliedruppels op den bodem van het kolfje, welke bij wrijven met een glasstaaf kristallijn werden. Bij bekoeling kristalliseerde een roode kristalmassa uit, deze werd afgefiltreerd en met water gewasschen; de kristallen bleken geheel halogeenvrij te zijn.

Na omkristallisatie uit water werd een viltachtige donkeroranjeroode kristalmassa, bestaande uit fijne naaldjes verkregen.

Het smeltpunt bedroeg 250°. Borsche[1]) verkreeg deze stof op dezelfde wijze en vond, na omkristallisatie uit nitrobenzol, hetzelfde smeltpunt. Het 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine lost zeer gemakkelijk met donkerroode kleur op in verdunde natronloog, waaruit men het met zuren weer onveranderd neer kan slaan.

Condensatie van 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine met aldehyden en ketonen.

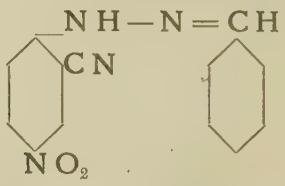
In de veronderstelling dat het 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine nog de eigenschappen van het phenylhydrazine bezit, trachtte ik het te condenseeren met aldehyden en ketonen. Het werd achtereenvolgens samengebracht met:

a) benzaldehyd.

b) aceton.

a) Inwerking van 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine op benzaldehyd.

Benzal-2-cyaan-4-nitrophenylhyldrazon.



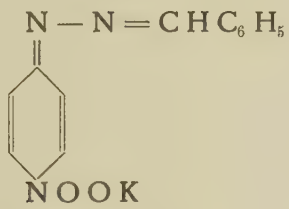
In weinig alcohol werd 0,18 gram 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine opgelost, daarna werden 3 druppels benzaldehyd toegevoegd, na drie uur koken bleek echter dat bij bekoelen het onveranderde 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine uitkristalliseerde.

Ook in waterige oplossing met benzaldehyd verhit bleef het 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine onveranderd.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. **54**, 665 (1921).

Opgelost onder zoo min mogelijk verwarmen, ter voorkoming van acetyleering, in 50 % azijnzuur, gaf het 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine bij toevoeging van benzaldehyd een kristallijn neerslag van gele naaldjes, welke zich zeer langzaam afzetten. Na omkristallisatie uit benzol werd een gele viltachtige massa verkregen. Het smeltpunt van het gevormde benzal-2-cyaan-4-nitrophenylhydrazon bedroeg 206°, terwijl de kristallen zich bij 172° rood kleurden. Vermeldt Bamberger[1]) dat de p-nitrophenylhydrazonen zich met alkali intens violet kleuren, hier bleek dat het benzal-2-cyaan-4-nitrophenylhydrazon zich met alkali donkerrood kleurt. Waarschijnlijk is de verkregen roode verbinding een kaliumzout met chinoïde structuur: [2])



Analyse:

N-bepaling: 0,1404 gr. stof gaven 25,7 c.c. N bij 16° en 761,8 mM.

Gevonden: 21,28 % N.

Berekend voor $C_{14}H_{10}O_2N_4$: 21,00 % N.

Geheel analoog hiermee verkreeg Mattaar[3]) het benzal-2-nitro-4-cyaanphenylhydrazon uit het 2-nitro-4-cyaanphenylhydrazine.

Borsche[4]) bereidde op analoge wijze hydrazonen uit het 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine met het salicylaldehyd en het anijsaldehyd.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. **32**, 1806 (1899).

[2]) Cf. Ciusa, Gazz. chim. Ital. **50**, 194 (1920).

[3]) Diss. Leiden 1921. 38. Rec. trav. chim. **41**, 34 (1922).

[4]) Ber. d. chem. Ges. **54**, 666 (1921).

b) Inwerking van 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine op aceton.

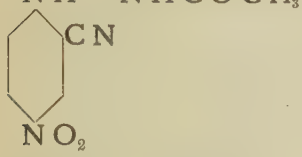
Het 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine werd op bovenbeschreven wijze behandeld met aceton en wel achtereenvolgens in waterige, in absoluut alcoholische, in 96 % alcoholische, in 50 % alcoholische, in 50 % azijnzure en in verdund zoutzure oplossing, doch zonder eenig resultaat, ook kon door koken van het 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine met zuiver aceton geen condensatieproduct worden verkregen.

Dit is geheel in overeenstemming met hetgeen Borsche vond, hij kon n.l. in verdund alcoholische oplossing condensatie producten verkrijgen met salicylaldehyd en anijsaldehyd, terwijl met aceton en acetophenon dit gesubstitueerde phenylhydrazine niet reageerde. Dit is dus geheel in tegenstelling met het gedrag van o- en p-nitrophenylhydrazine, welke in waterige oplossing met aceton reageeren, terwijl Curtius en Dedichen[1]) het 2-4-dinitrophenylhydrazine in absoluut alcoholische oplossing met aceton konden condenseeren. Ook het 2-nitro-4-cyaanphenylhydrazine reageert gemakkelijk met aceton en wel in 50 % azijnzure oplossing.[2]) De cyaangroep welke zich op de ortho-plaats van de hydrazinegroep bevindt, blijkt dus een belemmerende invloed uit te oefenen op de hydrazonvorming, welke zich het sterkst uit tegenover ketonen. Zoo vermeldt Borsche[3]) ook, dat het 5-methyl-2-cyaan-4-nitro-phenylhydrazine zich wel met aldehyden doch niet met ketonen laat condenseeren.

---

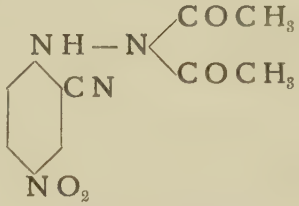
[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] **50**, 266 (1894).
[2]) Ber. d. chem. Ges. **54** 666 (1921).
[3]) Ber. d. chem. Ges. **54**, 668 (1921).

Inwerking van azijnzuur en van azijnzuuranhydride op 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine.



monoacetyl-2-cyaan-4-nitro-phenylhydrazine.

en



diacetyl-2-cyaan-4-nitro-phenylhydrazine.

Door Curtius en Dedichen [1]) is waargenomen dat het 2-4-dinitrophenylhydrazine zich opvallend gemakkelijk laat acetyleeren. Volgens verwachting vond dan ook Mattaar [2]) in tegenstelling met de opgave van Borsche [3]) dat voor het 2-nitro-4-cyaanphenylhydrazine geen langdurig koken met ijs-azijn voor acetyleering noodzakelijk is, doch dat na een half uur koken bij bekoeling reeds het 2-nitro-4-cyaanphenylhydrazine uitkristalliseert.

Kookt men het 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine gedurende een half uur met ijs-azijn, dan kristalliseert bij bekoelen niets uit, voegt men daarna water toe, dan slaat niets neer. Ook na een uur koken vertoont de oplossing hetzelfde gedrag.

In overeenstemming met Borsche [4]) vond ik dat vijf uur koken voldoende is om de monoacetylverbinding te verkrijgen. De verbinding kristalliseert in gele blaadjes met een smeltpunt van 308°.

Analyse:
N-bepaling 0,1076 gr. stof gaven 24.3 c.c. N bij 18° en 754.7 m.M.
Gevonden: 25,76 % N.
Berekend voor $C_9 H_8 O_3 N_4$ 25,46 % N.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **76**, 370 (1907).
[2]) Diss. Leiden 1921, 40. Rec. trav. chim. **41**, 34 (1922).
[3]) Ber. d. chem. Ges. **54**, 665 (1921).
[4]) Ber. d. Chem. Ges. **54**, 665 (1921).

In verdunde natronloog lost het acetyl-2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine met donkerroode kleur gemakkelijk op. Door middel van zuren kan men de gele acetylverbinding uit deze oplossing weer onveranderd neerslaan. In verdunde ammoniak lost de acetylverbinding gemakkelijk op met bruingele kleur. Mattaar[1]) verkreeg door overleiden van droog ammoniakgas over acetyl-2-4-dinitrophenylhydrazine en acetyl-2-nitro-4-cyaanphenylhydrazine donkergekleurd metaalglanzend poeder. Hij vond bij laatstgenoemde verbinding door weging, dat per mol. acetylverbinding 1 mol. ammoniak opgenomen was.

Door het leiden van droog ammoniakgas over zeer fijn gepoederd acetyl-2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine kon ik geen gewichtsvermeerdering van het laatste constateeren, evenmin wanneer ik de acetylverbinding gedurende 16 uur in een ammoniakatmosfeer plaatste.

In het gedrag tegenover een mengsel van azijnzuur en azijnzuuranhydride wijkt het 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine af van 2-4-dinitrophenylhydrazine. Curtius en Dedichen[2]) toch vonden dat zelfs bij gebruik van een grooten overmaat azijnzuuranhydride slechts één acetylgroep wordt ingevoerd. Evenals Borsche[3]) in het 2-nitro-4-cyaanphenylhydrazine twee acetylgroepen kon invoeren door het met een mengsel van 2 dl. ijs-azijn en 1 dl. azijnzuuranhydride op het waterbad te verhitten, verkreeg ik door verhitting van 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine met een dergelijk azijnzuuranhydridemengsel op een kokend waterbad een diacetylverbinding. Na afkoelen slaat er namelijk door toevoeging van water een kleurlooze verbinding neer. Door omkristallisatie uit alcohol verkrijgt men kleurlooze naaldjes van het

---

[1]) Diss. Leiden 1921, 41. Rec. trav. chim. **41**, 35 (1922).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **76**, 370 (1907).
[3]) Ber. d. chem. Ges. **54**, 662 (1921).

diacetyl-2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine met een smeltpunt van 250°.

Analyse:

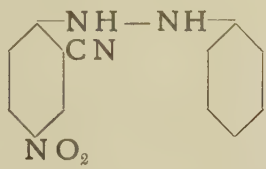
N-bepaling: 0,1078 gr. stof gaven 20,1 c.c. N bij 16° en 766 m.M.

Gevonden; 21,81 % N.

Berekend voor $C_{11} H_{10} O_4 N_4$ 21,38 % N.

Evenals de overeenkomstige monoacetylverbinding, lostte de diacetylverbinding gemakkelijk op in ammonia met donkergele kleur, in verdunde natronloog met donkerroode kleur.

13. Cyaan-4-nitrohydrazobenzol.



Een oplossing van 1 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol in 10 c.c. 96 % alcohol werd met 1,25 gram phenylhydrazine in een buis ingesmolten. Na drie uur verhitten op 130° bevonden zich na bekoelen kristallen in de buis, welke van onomgezet 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol bleken te zijn. Vervolgens werden deze kristallen met dezelfde vloeistof gedurende 5 uur op 160° verhit, waarna een heldere, oranjeroode vloeistof verkregen werd. Bij het openen van de buis ontweek een reukeloos gas, dat onder aanzienlijken druk stond. Buitendien riekte de vloeistof naar benzol. Een gedeelte van het phenylhydrazine was dus geoxydeerd tot benzol en stikstof. Toen de vloeistof eenigen tijd bleef staan, kristalliseerden na een week enkele roode kristallen uit, welke afgezogen werden, en met water werden gewasschen. Deze kristallen konden goed worden omgekristalliseerd uit 96 % alcohol. Het smeltpunt bedroeg 236°. Werd de stof in alcohol met geel kwikoxyde verhit, dan werd metallisch kwik

afgescheiden; afgefiltreerd van de overmaat kwikoxyd en het afgescheiden kwik, kristalliseerden bij bekoelen kleine roode naaldjes uit. Het lag dus voor de hand te veronderstellen dat de stof het 2-cyaan-4-nitrohydrazobenzol was, welke met behulp van geel kwikoxyde tot de overeenkomstige azoverbinding geoxydeerd kan worden, hetgeen door de analyse werd bevestigd.

Analyse:

N-bepaling: 0.1576 gr. stof gaven 30.0 c.c. N. bij 18° en 764,6 mM.

Gevonden: 22.02 % N.

Berekend voor $C_{13}H_{10}O_2N_4$ 22,05 % N.

Later bleek dat genoemde hydrazo-verbinding ook kan verkregen worden door een 6-urige verhitting van 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met het phenylhydrazine op 135°. De hoeveelheid ontleed phenylhydrazine en het quantum ontstane stikstof is dan veel kleiner.

De inwerking van phenylhydrazine kon hier geen aanleiding geven tot ringsluiting zooals bij het 1-chloor-2-nitro-4-cyaanbenzol [1]). Overigens is de inwerking op beide nitrillen geheel analoog, terwijl het 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol veel langzamer met het phenylhydrazine reageerde dan het 1-chloor-2-nitro-4-cyaanbenzol.

---

[1]) Mattaar Diss. Leiden 1921, 43 e. v. Rec. trav. chim., **41**, 36 (1922).

HOOFDSTUK II.

Reactiesnelheden.

INLEIDING.

De in het eerste Hoofdstuk vermelde experimenten met aminen deden zeer duidelijk het verschil zien van de reactiviteit van het halogeenatoom in 1-halogeen-2-cyaan-4-nitrobenzol aan de eene kant en 1-halogeen-2-4-dinitrobenzol resp. 1-halogeen-2-nitro-4-cyaanbenzol aan de andere kant bij deze reacties. Wat betreft het gedrag tegenover natriummethylaat en natriumaethylaat bleek een quantiatief onderzoek wenschelijk, daarom werden de in dit hoofdstuk beschreven reactiesnelheidsmetingen verricht. De resultaten werden vergeleken met die welke reeds door Lulofs [1]) en Mattaar [2]) met het 1-halogeen-2-4-dinitrobenzol en het 1-halogeen-2-nitro-4-cyaanbenzol werden verkregen, terwijl buitendien nog enkele metingen werden verricht met het 1-chloor-2-4-dinitrobenzol.

Het eerst werden bepaald de reactieconstanten van de volgende omzettingen in gasconcentratie bij 25°:

1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat in absoluut methylalcoholische oplossing.

1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat in absoluut aethylalcoholische oplossing.

1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat in absoluut methylalcoholische oplossing.

1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat in absoluut aethylalcoholische oplossing.

---

[1]) Diss. Amsterdam 1901. Rec. trav. chim. **20**, 292 (1901).

[2]) Diss. Leiden 1921. Rec. trav. chim. **41**, 103 (1922).

Daarna werd nagegaan de invloed van de concentratieverandering bij de beide bovenvermelde reacties voor 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol, eveneens bij 25°:

1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat in absoluut methylalcoholische oplossing in halve gasconcentratie.

1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat in absoluut aethylalcoholische oplossing in halve gasconcentratie.

Vervolgens werd nagegaan de invloed van de toevoeging van water bij dezelfde temperatuur, waarvoor de snelheid van de volgende reacties werd gemeten:

1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat in 90 %-methylalcoholische oplossing.

1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat in 90 %-aethylalcoholische oplossing.

1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat in 90 %-methylalcoholische oplossing.

1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat in 90 %-aethylalcoholische oplossing.

Van de vier eerstgenoemde reacties werd ook de snelheid bij 35° bepaald.

Buitendien werden reactiesnelheden gemeten van 1-chloor-2-4-dinitrobenzol met natriummethylaat in methylalcohol met verschillend watergehalte bij 25°.

De methode welke gevolgd werd bij het bepalen der reactieconstanten, is aangegeven door Mattaar.[1]) De nauwkeurig afgewogen hoeveelheid stof werd gebracht in een maatkolfje van 250 c.c. of van 200 c.c. inhoud en daarin opgelost in ongeveer 150 c.c. van den gebruikten alcohol. Daarna werd uit een buret de berekende hoeveelheid natriumalcoholaat-oplossing toegevoegd, het

---

[1]) Diss. Leiden 1921, 47. Rec. trav. chim. **41**, 103 (1922).

kolfje met alcohol bijgevuld tot de merkstreep en de inhoud goed omgeschud. De gebruikte alcoholaat-oplossing was nooit ouder dan een week, en werd voor iedere meting opnieuw getitreerd. Van den inhoud van het maatkolfje werd in enkele fleschjes (meestal vijf soms zes) 25 c.c. gepipeteerd. Deze fleschjes hadden een inhoud van ongeveer 80 c.c. en waren uit eenzelfde glasbuis geblazen, teneinde de warmteuitwisseling op gelijke wijze te doen plaats hebben. Zij werden gesloten met nauwkeurig ingeslepen glazen stoppen, voor de temperaturen waarbij gewerkt werd (25° en 35°) bleek deze sluiting geheel voldoende. Na het vullen werden de fleschjes alle tegelijk in een thermostaat gebracht, die door middel van een toluolregulateur op de verlangde temperatuur werd gehouden. Ten einde de sterke verdamping tegen te gaan werd, toen de thermostaat op 35° werd gebracht, een laag paraffine-olie op het water gegoten. De temperatuurschommeling bedroeg tijdens de duur van een meting nooit meer dan 0°.05. Voor de bepalingen bij 25° was door Mattaar[1]) reeds waargenomen dat 10 minuten ruim voldoende waren om de fleschjes met inhoud op de temperatuur van de thermostaat te brengen. Ook voor waarnemingen bij 35° bleek deze tijd lang genoeg. Tien minuten nadat de fleschjes in de thermostaat waren gebracht werd de inhoud van een dezer uitgegoten in 100 c.c. koolzuurvrij water, waaraan twee druppels van een oplossing van 1 gr. phenolphtaleïne in 100 c.c. aethylalcohol waren toegevoegd. Het fleschje werd daarna nog tweemaal met 25 c.c. koolzuurvrij water nagespoeld. Dan werd uit een buret 0.1 N zoutzuur toegevoegd en de overmaat hiervan met 0.1 N natriumhydroxyde teruggefiltreerd. De kleuromslag van den indicator was niet

---

[1]) Diss. Leiden 1921, 48. Rec. trav. chim. **41**, 103 (1922).

steeds even scherp te zien, omdat soms een geelachtig gekleurd neerslag ontstond.

Het tijdstip waarop het eerste fleschje werd uitgegoten, werd nauwkeurig genoteerd en als beginpunt van de reactie aangenomen. De inhoud van de andere fleschjes werd met bepaalde tusschenpoozen op gelijke wijze behandeld.

Uit de hierdoor verkregen gegevens kan men op de volgende wijze de reactieconstante berekenen. De onderzochte reacties waren alle bimoleculair, daarop is dus van toepassing de vergelijking:

$$\frac{dx}{dt} = K (A - x) B - x)$$

De beginconcentraties van de reageerende stoffen waren gelijk, zoodat deze vergelijking overgaat in:

$$\frac{dx}{(A - x)^2} = K\, dt$$

Integreert men nu, dan verkrijgt men:

$$\frac{1}{A - x} = K\, t + \text{integratieconstante.}$$

Nu is voor $t = o$, $x = o$ en dus de integratieconstante $\frac{1}{A}$

$$\text{of } K = \frac{x}{(A - x)\, A\, t.}$$

Stelt men nu

a het aantal c.c. zoutzuur dat verbruikt werd op het tijdstip o,

b het aantal c.c. zoutzuur dat verbruikt werd op het tijdstip *t*,

N de normaliteit van het zoutzuur,

p het aantal c.c. van het reactiemengsel dat telkens getitreerd werd,

dan wordt de vergelijking voor de reactieconstante:

$$K = \frac{(a - b)\,p}{ab\,N\,t}$$

Nu was steeds $N = 0.1$ en $p = 25$ c.c. zoodat de vergelijking overgaat in:

$$K = \frac{250\,(a - b)}{ab\,t}$$

Het natriumalcoholaat werd verkregen door ongeveer 1,15 gram blanke, van korsten bevrijde goed gedroogde stukjes natrium op te lossen in den alcohol. De gebruikte aethylalcohol werd verkregen door alcohol van 99 % gedurende twee dagen aan een terugvloeikoeler met kalk te koken en daarna af te destilleeren. De hierbij verkregen alcohol had een S. G. van 0,7950 bij 15°. Het alcoholgehalte was dus 99,8 %.

De op dergelijke wijze verkregen aceton-vrije methylalcohol had bij 15° een S. G. van 0,7966, zoodat daarvan het alcoholgehalte 99,8 % bedroeg. Het koolzuurvrije water werd bereid op ongeveer gelijke wijze als werd aangegeven door Kohlrausch [1]). Uit een cylinder waarin samengeperste lucht, werd langzaam lucht geblazen achtereenvolgens door een waschflesch met sterk zwavelzuur, een met sterke natronloog, een buis gevuld met natronkalk van ongeveer 75 c.M. lengte, een waschflesch gevuld met zuiver water en ten slotte door gedestilleerd water. Na eenige dagen doorleiden van koolzuurvrije lucht was dan het gedestilleerd water geschikt voor onderzoek.

Het gebruikte 1-chloor-2-4-dinitrobenzol (Kahlbaum) werd een keer uit aether omgekristalliseerd en smolt toen bij 50°,5.

---

[1]) Wied. Ann. **44**, 583 (1891).

I. Proefnemingen bij 25°.

A1. 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat.

1,9006 gr. 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met 9,28 c.c. natriummethylaatoplossing 1,116 N in 250 c.c. absoluut methylalcoholische oplossing.

Tijd in min.	c.c. HCl 0,1 N	K
0	8.31	—
90	4.70	0.256
120	4.00	0.270
151	3.60	0.261
180	3.28	0.256
210	2.96	0.258
		Gem. 0.260 [1])

2. 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat.

1,9998 gr. 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met 11,14 c.c. natriumaethylaatoplossing 0,984 N in 250 c.c. absoluut aethylalcoholische oplossing.

Tijd in min.	c.c. HCl 0,1 N	K
0	6.73	—
25	4.34	0.818
50	2.50	0.810
100	2.10	0.819
125	1.79	0.820
		Gem. 0.817

[1]) Prof. E. Hertzsprung was zoo vriendelijk erop opmerkzaam te maken dat een berekening volgens van de methode der kleinste quadraten zuiverder resultaten zou geven; waar echter de verschillende waarden steeds weinig van elkaar afwijken heb ik, zooals vroegere onderzoekers op dit gebied ook deden, het rekenkundig gemiddelde van de verschillende waarden voor K genomen.

3. 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat.

2,5275 gr. 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met 10,04 c.c. natriummethylaatoplossing 1,106 N in 250 c.c. absoluut aethylalcoholische oplossing.

Tijd in min.	c.c. H Cl 0,1 N	K
0	8.60	—
90	5.18	0.218
120	4.68	0.203
150	4.24	0.199
180	3.77	0.207
		Gem. 0.205

4. 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol natriumaethylaat.

2,5151 gr. 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met 8,79 c.c. natriumaethylaatoplossing 1,26 N in 250 c.c. absoluut aethylalcoholische oplossing.

Tijd in min.	c.c. H Cl 0.1 N	K
0	7.07	—
25	5.08	0.554
50	4.00	0.543
75	3.22	0.556
100	2.77	0.548
		Gem. 0.550

Brengt men de bovenstaande gegevens in tabel dan krijgt men:

K_{25}

	a. Na-methylaat	*b.* Na-aethylaat
A. 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol .	0.260	0.817
B. 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol .	0.205	0.550

Vergelijkt men nu hiermee de overeenkomstige reactiesnelheden van het 1-halogeen-2-4-dinitrobenzol en 1-halogeen-2-cyaan-4-nitrobenzol[1]) dan ziet men, dat door

K_{25}

	a. Na-methylaat	*b.* Na-aethylaat
C. 1-chloor-2-4-dinitrobenzol . . .	1.506	2.98
D. 1-chloor-2-nitro-4-cyaanbenzol .	0.014	0.0424
E. 1-broom-2-4-dinitrobenzol. . .	1.117	2.46
F. 1-broom-2-nitro-4-cyaanbenzol .	0.0102	0.0309

vervanging van de nitrogroep op de ortho-plaats in het 1-halogeen-2-4-dinitrobenzol door een cyaangroep, een sterke vermindering van de reactiesnelheid optreedt. Echter is deze invloed in alle gevallen niet even groot:

$$K(A,a) : K(C,a) = 0.17.$$
$$K(B,a) : K(E,a) = 0.18.$$
$$K(A,b) : K(C,b) = 0.27.$$
$$K(B,b) : K(E,b) = 0.22.$$

Tevens blijkt dat, indien men in het 1-halogeen-2-cyaan-4-nitrobenzol de cyaangroep en de nitrogroep van plaats doet verwisselen de overeenkomstige reactiesnelheden kleiner worden. Immers:

$$K(A, a) : K(D, a) = 19$$
$$K(A, b) : K(D, b) = 19$$
$$K(B, a) : K(F, a) = 20$$
$$K(B, b) : K(F, b) = 18$$

Dit wil dus zeggen dat de reactiesnelheid van 1-halogeen-2-cyaan-4-nitrobenzol in de reactie met natriummethylaat en natriumaethylaat ongeveer 19 maal zoo groot is als die van 1-halogeen-2-nitro-4-cyaanbenzol.

[1]) Mattaar, Diss. Leiden, 1921, 53. Rec. trav. chim. **41**, 107 (1922).

De bewering van Borsche, Stackmann en Marakoff-Semljansky dat het halogeenatoom in 1-halogeen-2-cyaan-4-nitrobenzol minder reactief zou zijn dan dat in 1-halogeen-2-nitro-4-cyaanbenzol is hiermede weerlegd. Ook hier blijkt dus dat de meer of minder groote reactiviteit van een atoom of een atoomgroep afhankelijk is van het reactief dat men laat inwerken, en dat het geen zin heeft te beweren dat een bepaald atoom in een lichaam gemakkelijker vervangbaar zou zijn dan in een ander, doch dat daaraan toegevoegd dient te worden ten opzichte van welk reagens.

Het gedrag van het halogeenatoom in de chloorcyaannitrobenzolen is dus geheel analoog aan dat van het halogeenatoom in de chloornitrobenzolen, door de Mooy[1]) onderzocht; ook daar is het halogeenatoom in de o-nitroverbinding in reacties met alcoholaat minder gemakkelijk, in reacties met aminen gemakkelijker vervangbaar dan in de p-nitroverbinding.

Evenals bij de onderzoekingen van Lulofs[2]) en van Mattaar[3]) bleek ook hier dat bij overigens gelijke omstandigheden het chlooratoom gemakkelijker vervangen wordt dan het broomatoom, zoo ook dat de reacties met natriummethylaat langzamer verloopen dan die met natriumaethylaat:

$$K(A.a) : K(B.a) = 1.2$$
$$K(A.b) : K(B.b) = 1,5$$

$$K(A.b) : K(A.a) = 3,1$$
$$K(B.b) : K(B.a) = 2.7$$

Waar de gevonden verhoudingsgetallen, niet gelijk, doch zeer zeker van dezelfde orde van grootte zijn mag

---

[1]) Diss. Amsterdam 1914, 77. Rec. trav. chim. **35**, 5 (1915).
[2]) Diss. Amsterdam 1901, 75, Rec. trav. chim. **20**, 324 (1901).
[3]) Diss. Leiden 1921, 53. Rec. trav. chim. **41**, 107 (1922).

men concludeeren dat de invloed die de o-standige cyaangroep op de vervangbaarheid van het halogeenatoom uitoefent, van denzelfden aard is, als die welke een o-standige nitrogroep uitoefent, doch geringer. Te verwaarloozen is deze invloed echter niet, hetgeen uit het volgende blijkt.

De Mooy [1]) bepaalde de reactie constante van 4-nitrochloorbenzol met natriummethylaat bij 85° en bij 110°. Met deze gegevens kan men, met behulp van de formule van Arrhenius, die de reactieconstante als functie van de temperatuur uitdrukt:

$$\lg. K = -\frac{K}{T} + C$$

K_{25} berekenen.

$$K_{85} = 1{,}39$$
$$K_{110} = 11{,}45$$

Men vindt:

$$A = 5022{,}76004$$
$$C = 14{,}173066$$
$$K_{25} = 0{,}002081$$

Deze waarde is echter uitgedrukt in uren, omdat de Mooy als tijdseenheid het uur gebruikt, om vergelijkbare waarden te krijgen moeten we deze berekende K_{25} nog door 60 deelen. Dan vinden we:

$$K_{25} = 0{,}0000347$$

Waar nu de reactieconstante bij 25° van de reactie 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat 0,260 is, is deze constante 7493 × zoo groot als die van de reactie 1-chloor-4-nitrobenzol met natriummethylaat. De o-standige cyaangroep heeft dus een zeer sterken invloed op de vervangbaarheid van het halogeenatoom.

---

[1]) Diss, Amsterdam 1914, 52. Rec. trav. chim. **35**, 40 (1915).

Ter vergelijking diene, dat Mattaar, op analoge wijze vond dat bij 25° de reactieconstante van de reactie 1-chloor-2-nitrobenzol met natriummethylaat onder dezelfde omstandigheden door invoering van een cyaangroep op de para-plaats 1618 × versneld werd. Brengen we enkele getallen in tabel, dan verkrijgen we

K_{25} met natriummethylaat.

A	1-choor-2-nitrobenzol.	0,00000 8775
A[1]	1-choor-2-nitro-4-cyaanbenzol.	0,0142
B	1-choor-4-nitrobenzol	0,0000347
B[1]	1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol	0.260
C	1-chloor-2-4-dinitrobenzol	1,51

Zooals ik reeds vermeldde, bleek hier dat het chlooratoom onder overigens gelijke omstandigheden gemakkelijker wordt vervangen dan het broomatoom, in tegenstelling met de bewering van Fox[1]) . . . . le chlore est moins mobile que le brome . . . ., doch in overeenstemming met de resultaten van Lulofs[2]) en Mattaar[3]). De bewering van Ullmann[4]) dat het joodatoom waarschijnlijk het gemakkelijkst vervangbaar zou zijn, vindt dus ook hier tegenspraak.

---

[1]) Diss. Genève 1913, 14.

[2]) Diss. Amsterdam 1901, 75. Rec. trav. chim. **20**, 324 (1901).

[3]) Diss. Leiden 1921, 67. Rec. trav. chim. **41**, 105 (1922).

[4]) Travaux practiques de chimie organique 118 (1904). Organisch-chemisches Praktikum 171 (1908).

B. Invloed van de concentratie.

In de twee plaats werd nagegaan de invloed van de concentratieverandering op de reactiesnelheden.

Indien men de concentratie, de gasconcentratie enkele malen laat overtreffen, kan de invloed daarvan op de reactieconstante duidelijk waarneembaar zijn, terwijl de reactieconstante grooter wordt indien de concentratie afneemt. Binnen het gebied der gasconcentratie, is geen invloed op de reactieconstante merkbaar door concentratieverandering. Een uitzondering hierop wordt echter o.a. gevormd door de door Lulofs[1]) onderzochte reacties;

1-chloor-2-4-dinitrobenzol met natriumalcoholaat;
1-broom-2-4-dinitrobenzol met natriumalcoholaat.

Het bleek daarbij dat de invloed voor de chloorverbinding grooter is dan voor de broomverbinding, minder groot in methylalcohol dan in aethylalcohol.

De volgende metingen met het 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol heb ik verricht, ten einde te onderzoeken of een dergelijke invloed ook bij de reactie van 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumalcoholaat werd uitgeoefend.

1. *1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat.*

0,9986 gr. 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met 3.91 c.c. natriummethylaatoplossing 1,397 N in 250 c.c. absoluut methylalcoholische oplossing ($^1/_2$ gasconcentratie).

---

[1]) Omtrent een verklaring van dit verschijnsel vgl. Lulofs diss. Amsterdam 1901, 21.

Tijd in min.	c.c. H Cl 0.1 N	K
0	4.54	—
25	4.05	0.266
50	3.67	0.261
80	3.28	0.264
110	2,96	0.268
		Gem. 0.265

2. *1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat.*

1,0083 gr. 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met 5,62 c.c. natriummethylaatoplossing 0,984 N in 250 c.c. absoluut methylalcoholische oplossing (1/2 gasconcentratie).

Tijd in min.	c.c. H Cl 0.1 N	K
0	4.02	—
10	3.44	1.05
20	2.98	1.08
30	2.66	1.06
40	2.47	1.08
		Gem. 1.07

Het blijkt dus dat hier, binnen het gebied der gasconcentratie, toename van de reactiesnelheden plaats heeft, met afname der concentratie, welke toename ook hier grooter is in methylalcohol dan in aethylalcohol. Ook in dit opzicht gedraagt zich het 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol analoog aan het 1-chloor-2-4-dinitrobenzol.

C. Invloed van de toevoeging van water aan de alcoholen.

Het was van te voren niet te voorspellen of er na toevoeging van water aan de als oplosmiddel gebruikte alcoholen nog reactieconstanten zouden worden gevonden voor de bovengenoemde reacties.

Bij de studie van het chloordinitrobenzol (1 . 2 . 4) werd een goede reactieconstante gevonden bij de overeenkomstige reacties in de met water verdunde alcoholen [1]). Daar bleek dat bij toevoeging van water aan den aethylalcohol de reactiesnelheid verminderd wordt, terwijl door watertoevoeging aan den methylalcohol eerst een stijging, daarna een daling der omzettingssnelheid werd geconstateerd.

Bij het chloordinitrobenzol (1 . 2 . 4) werden door watertoevoeging aan de alcoholen de reactiesnelheden sterker geïnfluenceerd, dan bij het broomdinitrobenzol (1 . 2 . 4). Door de groote overeenkomst van het chloordinitrobenzol (1 . 2 . 4) met het chloorcyaannitrobenzol (1 . 2. 4) werd een analoog gedrag verwacht.

1. 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat.

2,0071 gr. 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met 8,73 c.c. natriummethylaatoplossing 1,26 N in 250 c.c. methylalcoholische oplossing van 90 %.

Tijd in min.	c.c. HCl 0,1 N	K
0	8.91	—
30	6.69	0.310
45	5.96	0.303
60	5.40	0.303
75	4.91	0.305
		Gem. 0.305

[1]) Lulofs Diss. Amsterdam 1901, 12 e. v. Rec. trav. chim. **20**, 305 (1901).

2. 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat.

2,4923 gr. 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met 8,79 c.c. natriummethylaatoplossing 1.26 N. in 250 c.c. methylalcoholische oplossing van 90 %.

Tijd in min.	c.c. HCl 0.1 N	K
0	9.33	—
10	8.59	0.238
30	7.46	0.224
40	6.90	0.237
50	6.46	0.238
		Gem. 0.234

Vergelijken we hiermede de snelheidsconstanten van de overeenkomstige reacties in absoluten methylalcohol dan verkrijgen we:

K_{25} met Na-methylaat.

	absol. methylalcohol	90 % methylalcohol
1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol . .	0.260	0.305
1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol . .	0.205	0.234

Het blijkt dus dat, analoog aan de overeenkomstige reacties van het 1-halogeen-2-4-dinitrobenzol met natriummethylaat, bij watertoevoeging de reactieconstanten aanvankelijk grooter worden en dat de stijging bij de chloorverbinding grooter is dan bij de broomverbinding.

3. 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat.

2,0004 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met 9,01 c.c. natriumaethylaatoplossing 1,216 N in 250 c.c. aethylalcoholische oplossing van 90 %.

Tijd in min.	c.c. H Cl 0.1 N	K
0	7.40	—
10	6.04	0.760
20	5.12	0.752
30	4.45	0.747
40	3.93	0.748
		Gem. 0.752

4. 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat.

2,4997 gram 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met 9,06 c.c. natriumaethylaatoplossing 1,216 N in 250 c.c. aethylalcoholische oplossing van 90 %.

Tijd in min.	c.c. H Cl 0.1 N	K
0	8.30	—
10	7.18	0.470
30	5.70	0.458
40	5.13	0.465
50	4.70	0.461
		Gem. 0.463

Met de overeenkomstige reactiesnelheden in absoluten aethylalcohol in tabel gebracht verkrijgen we:

K_{25} met Na-aethylaat.

	absol. aethylalcohol	90 % aethylalcohol
1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol . .	0,817	0.752
1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol . .	0.550	0.463

In overeenstemming met hetgeen Lulofs[1]) bij het chloordinitrobenzol (1 . 2 . 4) vond, neemt de reactiesnelheid af bij watertoevoeging, doch hier is die afname grooter bij de broomverbinding, terwijl Lulofs de grootste afname bij de chloorverbinding vond.

---

[1]) Lulofs Diss. Amsterdam 1901, 31. Rec. trav. chim **20**, 305 (1901).

D. 1-Chloor-2-4-dinitrobenzol met natriummethylaat in methylalcoholische oplossingen van verschillende sterkte.

Terwijl Lulofs de reactie van het chloordinitrobenzol met natriummethylaat in methylalcoholische oplossing, waaraan verschillende hoeveelheden water waren toegevoegd, naging bij 15°, was het interessant na te gaan welke invloed de temperatuursverhooging op het verloop van de verkregen curve zou hebben.

Vermelden we eerst enkele waarden door Lulofs [1]) verkregen bij de gasconcentratie:

methylalc. proc.	K_{15}
100	1.10
90.3	1.20
88	1.23
79.5	1.33
76	1.35

Hieruit bleek dus dat het maximum bij ongeveer 80 % methylalcohol bereikt werd, analoge metingen verricht met kleinere concentraties gaven intreding van het maximum eveneens bij ongeveer 80 % methylalcohol, terwijl dan een daling optrad bij gebruik van ongeveer 60 % methylalcohol.

Ik verrichtte enkele bepalingen bij 25° en uitsluitend in de gasconcentratie.

---

[1]) Lulofs Diss. Amsterdam 1901, 31. Rec. trav. chim. **20**, 305 (1901).

1. 1-chloor-2-4-dinitrobenzol met natriummethylaat.

2,1087 gr. chloordinitrobenzol met 8,60 c.c. natriummethylaatoplossing 1,210 N in 99,8% methylalcohol.

Tijd	cc. H Cl 0.1 N.	K
0	6.20	—
4	5.04	1.52
10	4.49	1.53
14	4.08	1.50
18	3.71	1.49
21	3.47	1.50
		Gem. 1.51

Deze constante was reeds door Ter Weel[1]) bepaald, die dezelfde waarde hiervoor verkreeg.

2. 1.-chloor-2-4-dinitrobenzol met natriummethylaat.

2,1078 gr. chloordinitrobenzol met 8,60 c.c. natriummethylaatoplossing 1,210 N in 90% methylalcohol.

Tijd	c.c. H Cl 0.1 N.	K
0	5.46	—
6	4.33	1.99
8	4.05	2.03
11,5	3.68	1.92
19	3.00	1.97
		Gem. 1.97

[1]) Diss. Amsterdam 1916, 44. Rec. trav. chim. **35**, 52 (1915).

3. 1-chloor-2-4-dinitrobenzol met natriummethylaat.

2,1099 gram chloordinitrobenzol met 8,61 c.c. natriummethylaatoplossing 1,220 N in 81,42% methylalcohol.

Tijd	c.c. HCl 0.1 N.	K
0	4.79	—
4	4.15	2.01
8	3.66	2.01
12	3.21	1.94
17	2.89	2.02
		Gem. 2.00

4. 1-chloor-2-4-dinitrobenzol met natriummethylaat.

2,1130 gram chloordinitrobenzol met 8,78 c.c. natriummethylaatoplossing 1,187 N in 75% methylalcohol.

Tijd	c.c. HCl 0.1 N	K
0	4.94	—
4	4.28	1.95
12	3.40	1.92
16	3.08	1.91
20	2.81	1.92
		Gem. 1.925

5. 1-chloor-2-4-dinitrobenzol met natriummethylaat.

2,0982 gram chloordinitrobenzol met 8,70 c.c. natriummethylaatoplossing 1,187 N. in 60% methylalcohol.

Tijd	c.c. HCl 0.8 N	K
0	4.42	—
15	2.96	1.86
30	2.19	1.92
45	1.75	1.92
60	1.46	1.91
75	1.26	1.89
		Gem. 1.90

Vergelijkend overzicht der constanten:

T = 25°	sterkte van den methylalcohol	K_{25}	T = 15°	sterkte van den methylalcohol	K_{15} [1])
	99.8 %	1.51		100 %	1.10
	90 %	1.97		90.3 %	1.20
	81.4 %	2.00		88 %	1.23
	75 %	1.92		79.5 %	1.33
	60 %	1.90		76 %	1.35

Uit deze metingen blijkt dus dat het maximum van de reactiesnelheid bij temperatuursverhooging eerder optreedt n.l. bij 25° reeds bij 90 % methylalcohol, terwijl reeds tusschen 80 % en 75 % methylalcohol een langzame daling van de reactieconstante optreedt.

---

[1]) Lulofs Diss. Amsterdam 1901, 31. Rec. trav. chim. **20**, 305 (1901).

II. Proefnemingen bij 35°.

1. 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat.

1,5962 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met 7,93 absoluut natriummethylaatoplossing 1,103 N in 200 c.c. methylalcoholische oplossing.

Tijd in min.	c.c. HCl 0.1 N.	K
0	7.14	—
20	4.86	0,824
30	4.17	0.825
40	3.68	0.823
50	3.28	0.824
		Gem. 0.824

2. 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat.

1,5981 gram 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol met 8,24 c.c. natriumaethylaatoplossing 1,063 N in 200 c.c. absoluut aethylalcoholische oplossing.

Tijd in min.	c.c. HCl 0.1 N.	K
0	4.47	—
5	3.65	2.51
15	2.65	2.56
20	2.36	2.50
25	2.07	2.59
		Gem. 2.54

3. 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat.

1,9990 gram 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met 8,00 c.c. natriummethylaatoplossing 1,103 N in 200 c.c. absoluut methylalcoholische oplossing.

Tijd in min.	c.c. HCl 0.1 N.	K
0	7,48	—
10	6.30	0,628
20	5.42	0.635
40	4.29	0.642
50	3.81	0.636
		Gem. 0.635

4. 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriumaethylaat.

2,0006 gram 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol met 8,28 c.c. natriumaethylaatoplossing 1,063 N in 200 c.c. absoluut aethylalcoholische oplossing.

Tijd in min.	c.c. HCl 0.1 N.	K
0	5.39	—
5	4,57	1.66
10	3.93	1.67
15	3.45	1.74
20	3.14	1.66
25	2.87	1.63
		Gem. 1.67

Brengen we deze reactieconstante in tabel, dan verkrijgen we:

K_{35}

	a^1 Na-methylaat	b^1 Na-aethylaat
A^1 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol .	0.824	2.54
B^1 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol .	0.635	1.67

Vergelijken we deze waarden met de overeenkomstige waarden welke we bij 25° vonden:

$$\frac{A^1 a^1}{A a} = 3.2 \qquad \frac{A^1 b^1}{A b} = 3.1$$

$$\frac{B^1 a^1}{B a} = 3.1 \qquad \frac{B^1 b^1}{B b} = 3.0$$

Hieruit volgt dus dat de onderlinge verhoudingen welke we voor de reacties bij 25° hebben opgemaakt, bij 35° vrijwel gelijk blijven.

HOOFDSTUK III.

Overzicht der resultaten.

1. De halogeenatomen in het 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol en het 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol zijn bewegelijk en kunnen worden vervangen door verschillende groepen. De genoemde verbindingen vertoonen in hun gedrag tegenover verschillende reagentia groote overeenkomst zoowel met het 1-chloor-2-4-dinitrobenzol en het 1-broom-2-4-dinitrobenzol als met het 1-chloor-2-nitro-4-cyaanbenzol en het 1-broom-2-nitro-4-cyaanbenzol.

De halogeenatomen werden vervangen door de volgende groepen:

OCH_3, OC_2H_5, OC_6H_5, NH_2, $NHCH_3$, NHC_2N_5, $N(CH_3)_2$, NHC_6H_5, $NHC_6H_4CH_3$ (m- en p-), $NHC_6H_4NH_2$, $NHNH_2$, $NHNHC_6H_5$.

2. De producten, welke verkregen waren door inwerking van methylamine, dimethylamine en aethylamine op 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol werden met reëel salpeterzuur behandeld. Het 1-methylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol en het 1-dimethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol gaven hierbij beide het 1-methylnitramino-2-cyaan-4-6-dinitrobenzol, waarvan de constitutie werd bewezen. Bij de nitratie van het 1-dimethylamino-2-cyaan-4-nitrobenzol werd dus een methylgroep weggeoxydeerd en vervangen door een NO_2-groep zooals door van Romburgh [1]) voor het dimethylaniline en door Mattaar [2]) voor het 1-dimethylamino-2-nitro-4-cyaanbenzol werd aangetoond.

---

[1]) Rec. trav. chim. **2**, 32 (1883).

[2]) Diss. Leiden 1921, 32. Rec. trav. chim. **41**, 31 (1922).

3. Bij inwerking van methylamine en aethylamine reageert het tweede lichaam moeilijker dan het eerste.

4. Bij inwerking van methylamine en van dimethylamine alsmede van aniline en methylaniline reageert het secundaire amine veel moeilijker dan het primaire.

5. Van de drie toluidinen reageert de m-verbinding het gemakkelijkst. De ortho-verbinding reageert zoo moeilijk dat geen reactieproduct werd verkregen, hetgeen in overeenstemming is met het feit dat ortho-gesubstitueerde verbindingen dikwijls traag reageeren.

6. Door inwerking van hydrazine op 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol ontstaat 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine. Deze verbinding reageert met aldehyden doch niet met ketonen, in tegenstelling met 2-nitro-4-cyaanphenylhydrazine en 2-4-dinitrophenylhydrazine, die dit wel doen.

7. Het 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine laat zich in tegenstelling met het 2-nitro-4-cyaanphenylhydrazine en het 2-4-dinitrophenylhydrazine niet zoo opvallend gemakkelijk acetyleeren door ijsazijn. Daarentegen levert het met een mengsel van ijsazijn en azijnzuuranhydride, in tegenstelling met het 2-4-dinitrophenylhydrazine, dat geen diacetylverbinding levert, bij waterbadtemperatuur het diacetyl-2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine.

Het 2-cyaan-4-nitrophenylhydrazine levert evenals zijn benzaldehyd-condensatieproduct en zijn beide acetylverbindingen met ammoniak evenals met alkali donker gekleurde, in water oplosbare verbindingen.

8. Met aminen reageert het 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol moeilijker dan het 1-chloor-2-nitro-4-cyaanbenzol.

9. Bij de bepaling van de reactiesnelheden van natriumalcoholaat met 1-chloor- en 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol bleek dat het chloor gemakkelijker vervangen wordt dan het broom, terwijl de reactie in aethylalcohol sneller verloopt dan in methylalcohol. Dit is in overeenstemming met de onderzoekingen van Lulofs[1]) en Mattaar[2]).

10. Wat betreft de verhouding van de reactieconstanten, werd het volgende geconstateerd: de verhouding van de constanten van de reactie:

1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol + natriummethylaat: 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol + natriummethylaat = 1,2 (*a*).

1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol + natriumaethylaat: 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol + natriumaethylaat = 1,5 (*b*).

1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol + natriumaethylaat: 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol + natriummethylaat = 3,1 (*c*).

1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol + natriumaethylaat: 1-broom-2-cyaan-4-nitrobenzol + natriummethylaat = 2,7 (*d*).

Deze verhoudingen gelden voor 25°, voor 35° worden deze:

$$(a) = 1.3 \qquad (b) = 1.5 \qquad (c) = 3,1 \qquad (d) = 2.6.$$

Door vergelijking met de waarden door Mattaar[2]) verkregen bleek dat bij 25° de reacties met de alcoholaten van het 1-halogeen-2-cyaan-4-nitrobenzol ongeveer 19 maal **sneller** verloopen dan die van het 1-halogeen-2-nitro-4-cyaanbenzol, doch slechts 0,2 van de snelheid bereiken, welke het 1-chloor-2-4-dinitrobenzol in de reactie met die alcoholaten bereikt.

---

[1]) Diss. Amsterdam 1901, 75. Rec. trav. chim. **20**, 324 (1901).
[2]) Diss. Leiden 1921, 53. Rec. trav. chim. **41**, 107 (1922).

11. De constanten van de reactie van 1-halogeen-2-cyaan-4-nitrobenzol met natriummethylaat en natriumaethylaat zijn bij 35° ongeveer 3 maal zoo groot als bij 25°.

12. In overeenstemming met de onderzoekingen van Lulofs werd gevonden dat, evenals de reactieconstanten van het chloordinitrobenzol (1 . 2 . 4) met natriumalcoholaat invloed van een verandering der concentratie ondervinden, ook de reactieconstanten van het 1-chloor-2-cyaan-4-nitrobenzol deze invloed ondergaan en wel is de stijging in aethylalcohol grooter dan in methylalcohol.

13. Bij gebruik van alcohol-watermengsels blijven reactieconstanten bestaan, in overeenstemming met hetgeen bij de reactie met o-dinitrobenzol [1]), bij de aethervorming [2]) en bij het chloordinitrobenzol (1 . 2 . 4) [3]) werd geconstateerd.

Bij aethylalcohol treedt een daling op bij watertoevoeging, terwijl bij methylalcohol aanvankelijk een stijging plaats heeft.

In methylalcohol werd de constante van de chloorverbinding het sterkst beïnvloed, in aethylalcohol die van de broomverbinding.

14. Het maximum van de reactiesnelheid bij de reactie 1-chloor-2-4-dinitrobenzol + natriummethylaat in waterhoudende methylalcohol van verschillende sterkte ligt bij 25° ongeveer bij 90 %, terwijl reeds tusschen 80 % en 75 % weer een langzame daling van de reactiesnelheid plaats heeft.

---

[1]) Lobry de Bruyn en Steger. Rec. trav. chim. **18**, 41 (1899). ZS. f. phys. Chem. **49**, 333 (1904).

[2]) Lobry de Bruyn en Steger. Rec. trav. chim. **18**, 311 (1899). ZS. f. phys. Chem. **49**, 336 (1904).

[3]) Lulofs. Diss. Amsterdam 1901. Rec. trav. chim. **20**, 292 (1901). ZS. f. phys. Chem. **49**, 341 (1904).

STELLINGEN.

I.

De formuleering van Meisenheimer en Caspar voor Grignard's magnesiumverbindingen verdient de voorkeur boven andere structuurformules.

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **54**, 1665 (1921).

II.

Het onderzoek, door Milius ingesteld ten einde tot een analytisch-chemische definitie van suikers te geraken, is in opzet onlogisch.

Milius. Dissertatie Utrecht 1916.

III.

De opvatting dat de begrippen „los gebonden" en „bewegelijk" elkaar dekken is onjuist.

Chem. Weekbl. **19**, 322 (1922).

IV.

De beginner moet bij de anorganische qualitatieve analyse de voorproeven langs drogen weg beperken tot die, welke noodig zijn om voor de te onderzoeken stof een geschikt oplosmiddel te vinden.

V.

De beschouwing over het ruimtebegrip bij Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie, § 3 is onjuist.

VI.

De reactie op aceton van Reynolds-Gunning, uitgevoerd volgens het voorschrift van Rosenthaler, kan aanleiding geven tot verkeerde resultaten.

L. Rosenthaler, Nachweis Organischer Verbindungen pg. 156 (1914).

VII.

De bewering van Borsche, Stackmann en Makaroff-Semljansky dat het broomatoom in 3-nitro-4-broombenzonitril gemakkelijker bewegelijk zou zijn dan dat in 2-broom-4-methyl-5-nitrobenzonitril, berust op onvoldoende gronden.

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **49**, 2222 (1916).

VIII.

Er bestaan waarschijnlijk twee cuprisulfiden waarvan de eigenschappen te verklaren zijn door de structuurformules

$$Cu = S \text{ en } \begin{matrix} Cu \\ Cu \end{matrix}\!\!>\!S = S.$$

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **55**, 952, 1760 (1922).

IX.

De methode voor verwijdering van phosphorzuur, bij de qualitatieve analyse, volgens Balarew, is niet aanbevelenswaardig.

ZS. f. anorg. Chem. **121**, 254 (1922).

X.

Het komt zoowel aan de ontwikkeling van het wiskundig inzicht der leerlingen, als aan de algemeen vormende waarde der wiskunde als leervak ten goede, enkele logische grondbeginselen meer op den voorgrond te stellen.

XI.

De assimilatietheorie van Wislicenus dient verworpen te worden.

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **51**, 942 (1918).

XII.

Het verband tusschen de chemische samenstelling van aardolie en de geologische formatie waarin zij voorkomt is niet vastgesteld.